

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

Document Name: dsm 64-22932

Date: 26-2-1998

Comments: 2-3-1998

- 5 19) Japanese Patent Agency (JP)  
12) Official bulletin of publicly disclosed patents (A)  
11) Public disclosure of patent application 64-22932  
43) Public disclosure January 25, 1989

10	51) Int. Cl. <sup>4</sup>	Identification symbol	Number of in-office registration
	08 J 5/22		8720-4 F
	B 01 D 13/02	101	A-6953-4 D
	13/04		F-7824-4 D
15			A-7824-4 D
	C 25 B 13/08	301	6686-4 K
	H 01 M 8/02		E-7623-5 H
	8/10		7623-5 H

20 Requests for examination not yet  
Number of inventions 1  
(6 pages in total)

---

25 54) Title of the invention Electrolyte thin film

21) Patent application 62-179168  
22) Date of application July 20, 1987  
72) Inventor T. ITO

30 72) Inventor Saitama-ken, Sayama-shi, Mizuno 349-2  
Kazuo SAEKI  
Saitama-ken, Hiki-gun, Kawashima-machi Yawata  
3-4-8

72) Inventor Koichi KAWANO  
Saitama-ken, Asakasumi(?) -shi, Mihara 3 chome  
29-10-404

35 71) Applicant Toa Nenryo Kogyo Co., Ltd.  
Tokyo, Chiyoda-ku, Hitotsubashi 1 chome 1-1  
74) Agent patent attorney Akira AOKI  
and 5 others

40

Specification.

1. Title of the invention.

Electrolyte thin film.

2. What is claimed.

5 1. An electrolyte thin film that is formed by filling the pores of a porous thin film that consists of a polyolefin with a weight average molecular weight of  $5 \times 10^5$  or more, with an ion exchange resin.

2. The electrolyte thin film that has been described in claim 1, wherein the film thickness of the thin film is in the range of  $0.1 \mu\text{m}$  -  $50 \mu\text{m}$ .

10 3. Detailed description of the invention.

[Field of use for the industry]

This invention pertains to an electrolyte thin film. Electrolyte thin films are widely used in the fields wherein a low film resistance and an excellent mechanical strength are required, such as fuel cells, electrolysis of water, 15 electrolysis of table salt, primary batteries, secondary batteries, separating films for stimulated transport, electrochromic devices (ECD) and sensors etc.

[Existing technology]

20 Solid macromolecule electrolytes (SPE) are for instance ion exchange films whereof perfluorocarbon films that have sulfonate radicals (trade name Nafion ®) are typical examples, and ion conductive materials whereof composites of polyethyleneoxide (PEO) and alkali metal salts are typical examples. Because ion exchange films of perfluorosulfonic acid and perfluorocarboxylic acid etc. have excellent chemical and thermal properties, and can form compact cells wherein they have formed one body with the positive electrode and the negative 25 electrode, the application in fuel cells and electrolysis of water have been investigated further.

Nafion ® was used in hydrogen-oxygen fuel cells for space development (exploration ?). But thereafter, it has been modified for table salt electrolysis, and by the appearance of fluorine containing ion exchange films 30 with a high performance, most processes of electrolysis of chlorine and alkali table salt have switched to the method of ion exchange films.

[Problems that should be solved by the invention]

In systems wherein solid macomolecular electrolytes (SPE) are used, a problem is that electric energy efficiency declines, due to ohmic loss by the 35 electric resistance of the film. The efficient resistance of perfluorosulfonic acid films and carboxylic acid films is  $1 \text{ Ohm.cm}^2$  to  $100 \text{ Ohm.cm}^2$  or even more. For the reduction of the electric resistance between electrodes, reduction of the thickness of the film is an effective means, but this has restrictions,

mainly by limitations of dynamic strength, and the film thickness is 0.11-0.25 mm in the case of Nafion ®, and an SPE that has a practical strength with 100 µm or less is not known.

Moreover, fluorine containing ion exchange films, whereof Nafion ® is a typical example, are expensive.

[Means to solve the problems]

In order to solve the above mentioned problems, the present inventors carried out various investigations on the development of solid macromolecular electrolyte films with both ion conductivity and dynamic strength, that are effective for cost reduction from the viewpoint of practical applicability, with the result that they completed this invention with the discovery that this aim can be achieved by preparing a porous thin film of a polyolefin with a weight average molecular weight of  $5 \times 10^5$  or more, and densely filling the pore section thereof with an ion exchange resin.

That is to say that this invention is an electrolyte thin film that is formed by filling the pores of a porous thin film that consists of a polyolefin with a weight average molecular weight of  $5 \times 10^5$  or more, with an ion exchange resin.

The polyolefin that is used in this invention is a crystalline linear polyolefin of a homopolymer or copolymer of an olefin, and it is one with a weight average molecular weight of  $5 \times 10^5$  or more, and preferably  $1 \times 10^6$  to  $1 \times 10^7$ . For instance polyethylene, polypropylene, ethylene-propylene copolymer, polybutene-1, and poly-4-methylpentene-1 etc. can be mentioned. Among them, polyethylene or polypropylene with a weight average molecular weight of  $1 \times 10^6$  or more are preferred. The weight average molecular weight of polyolefins influences the mechanical strength of the obtained permeable film. Polyolefins with an ultrahigh molecular weight can be converted to a very thin film with a high strength by ultra-stretching, and they are a support of thin films with a high ion conductivity that have an efficient resistance. With polyolefins that have a weight average molecular weight that is less than  $5 \times 10^5$ , a very thin film with a high strength is not obtained by ultra-stretching. Making a thin film by stretching with a weight average molecular weight of  $10^7$  or more, however, is difficult, and this is not practical.

The thickness of the porous thin film in this invention preferably is 0.1-50 µm, and more preferably 2-25 µm. When thickness is less than 0.1 µm, the mechanical strength as a supporting film is low, and it is difficult to offer it for practical use. On the other hand, a thickness that exceeds 50 µm is not

preferred from the viewpoint that this suppresses the efficient resistance to a low level. Moreover, the porosity of the porous thin film preferably is in the range of 40-90%, and more preferably in the range of 60-90%. When porosity is less than 40%, ion conductivity as an electrolyte is insufficient, and when it exceeds 90%, on the other hand, mechanical strength as a supporting film is low, and it can hardly be offered for practical application. Moreover, it can be converted to practical application as a supporting film, by having a breaking strength of 200 kg/cm<sup>2</sup> or more, and preferably 300 kg/cm<sup>2</sup> or more.

The porous thin film as discussed above can be produced with the following method. Polyolefin with an ultrahigh molecular weight is converted to a homogeneous solution by heating and dissolving 1 wt% to 15 wt% in a solvent such as liquid paraffin. From this solution, a sheet is formed, and by rapid cooling, this is converted to a gel-form sheet. The quantity of solvent that is present in this gel-form sheet is brought at 10 wt% to 90 wt% by treatment with a volatile dissolving agent such as methylenechloride. This gel-form sheet is heated to a temperature at or below the melting point of the polyolefin, and is stretched 10 times or more in surface area rate. After removal by extraction of the solvent that is present in this stretched film with a volatile dissolving agent such as methylenechloride, it is dried.

As the ion exchange resin that is used in this invention, hydrocarbon or fluorine containing resins that have cation and anion exchanging capacity, can be used. As hydrocarbon ion exchange resins, condensates of phenolsulfonic acid and phenol and formalin, or polystyrene or styrene-divinylbenzene, styrene-butadiene, styrene-divinylbenzene-polyvinylchloride where to a cation exchanging capacity has been given by sulfonation, or where to an anion exchanging capacity has been given by chloromethylation, followed by a quaternary amine forming reaction, can be used. As fluorine containing resins, the product that is obtained by hydrolysis of the copolymer of tetrafluoroethylene and perfluoro-sulfonyl-ethoxyvinylether, and the copolymer of tetrafluoroethylene and perfluorovinylether that has carboxyl radicals in the side chain, can be used. For the use of the electrolyte thin film of this invention in the method of electrodialysis of ion exchange films for concentration and desalting of seawater, a styrene-divinylbenzene copolymer that has sulfonic acid radicals or quaternary ammonium radicals as ion exchange radicals, is the best. In applications wherein oxidation resistant stability is required in the cathode atmosphere, such as fuel cells and electrolysis of water, ion exchange resins of fluorine containing resins that have sulfonate, carboxylate and/or phosphate radicals, are preferred. Because fluorine containing ion exchange resins have

an excellent resistance against the oxidative action of halogens, strong acids and alkali, they are particularly suited for the construction of the electrolyte thin film of this invention. As cation exchange resin with sulfonate radicals, also 'Nafion ®', trade name, product of American Du Pont Co., is suited. This is a product wherein the copolymer of polytetrafluoroethylene and perfluoro-sulfonyl-ethoxyvinylether is hydrolysed, and an ion exchange capacity is given by conversion of sulfonyl radicals to sulfonate radicals. The ion conductive material to fill the pores of the porous thin film that consists of a polyolefin with an ultrahigh molecular weight of this invention, by impregnation, painting or spraying, preferably has the form of a solution. Nafion ® in the state of a solution is for instance obtained by treating Nafion ® in the solid state at a temperature of 250° C in a sealed system in a proper quantity of a solution of propylalcohol and water etc. Moreover, a product that is obtained by dissolving Nafion ® with a weight of the polymer of 1,100 gram per 1 equivalent sulfonate radicals, in an alcohol solution, can also be used.

As the method of production of the electrolyte thin film of this invention, methods such as (1) the method wherein a polyolefin porous thin film is impregnated or painted or sprayed with an ion exchange resin that has been dissolved in a solvent or an ion exchange resin that has been finely dispersed in the form of a sol or a gel in a solvent, and thereafter the dissolving agent is removed, (2) the method wherein, in the production process of the polyolefin porous thin film, a gel-form sheet of the polyolefin is filled with a solution or dispersion in the form of a sol or gel of the ion exchange resin and thereafter formed to a film, and (3) the method wherein a polyolefin porous thin film is impregnated or painted or sprayed with the monomer of the ion exchange resin and a soluble precursor, and thereafter an ion exchange capacity is given by a polymerisation reaction or sulfonating treatment and a treatment such as hydrolysis, can be used.

The methods of impregnation, painting and spraying use the fact that the polyolefin porous body of this invention has an average through-pore diameter of 0.001-1  $\mu\text{m}$ , and the property that a solution with a contact angle of 90° or less flows in the pores by the action of capillary condensation. In systems of a solution with a contact angle of 90° or less to polyolefins, consequently a wide use for the improvement of the polyolefin surface is possible. As examples of the contact angle of organic solvents to polyolefins, in this connection, it is 5° or less for benzene, 52° for methylene iodide, 77° for formamide, and 79°

for glycerol. Moreover, by a treatment of immersion of a polyolefin porous film in alcohol and acrylic acid or a plasma treatment or graft polymerisation of hydrophilic organic hydro-carbon monomers (official bulletin of patent disclosure 61-106640 (1986)), wetting properties with respect to the solvent that is used can be improved. Since among the methods of production of the electrolyte thin film of this invention, particularly the methods of impregnation, painting and spraying are simple and produce a homogeneous thin film, they are preferred. In the case that for instance Nafion ® is used as the ion exchange resin, it is possible to follow the below mentioned method.

A homogeneous solution is prepared by heating and dissolving polyolefin with a weight average molecular weight of  $5 \times 10^5$  or more in a solvent. As the solvent in this case, one wherein the said polyolefin can be sufficiently dissolved, such as for instance saturated aliphatic hydrocarbons, cyclic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons or mixtures thereof can be mentioned. As preferred examples, aliphatic or cyclic hydrocarbons such as paraffin oil, decane, undecane, dodecane and tetralin, or mineral oil fractions with herewith corresponding boiling points can be mentioned. The heating and dissolution is carried out at a temperature at which the said polyolefin completely dissolves in the solvent, above the temperature at which it gellifies in the solution. The temperature depends on the kind of polyolefin and on the solvent that is used, but is in general in the range of 140-250° C. Moreover, the concentration of polyolefin that is present in the solution is 1-15 wt% and preferably 2-8 wt%.

This polyolefin solution is extruded in the form of a sheet from a properly chosen die, or flown out on a support, and a gel-form sheet is formed by cooling with a water bath, air bath or solvent etc. with a speed of at least 50° C/min to a to the gellifying temperature or lower, and preferably the temperature of 15-25° C. The thickness of the gel-form film usually is formed in the order of 0.1-10 mm. This gel-form sheet is one that has been swollen by the solvent at the time of solution of the polyolefin, and a treatment of solvent removal is preferred.

As the method to remove the solvent from the gel-form sheet, removal by evaporation of the solvent by heating of the gel-form sheet, removal by compression, removal by extraction of the solvent by a volatile dissolving agent, and removal of the solvent by lyophilization, while the reticular structure of the gel-form sheet as such is maintained, can be mentioned, but for removal of the solvent without remarkable changes of the structure of the gel-form sheet, the method of extraction with a volatile dissolving agent is

preferred. As this volatile dissolving agent, for instance hydrocarbons such as pentane, hexane, heptane and toluene, chlorinated hydrocarbons such as methylenechloride and carbontetrachloride, fluorinated hydrocarbons such as ethane trichloridetrifluoride, ethers such as diethylether and dioxane, and in addition alcohols such as methanol and ethanol etc. can be mentioned. For the stretching, the original roll(?) of gel-form sheet is heated, and it is biaxially stretched with a specific rate by the usual tenter method, roller method, pressure stretching method or a combination of these methods. The biaxial stretching may be simultaneous as well as consecutive.

The heating temperature preferably is the range from the temperature of crystal dispersion of the original roll of polyolefin to the crystal melting point + 20° C. In the concrete, for polyethylene, it is the range of 90-160° C, and preferably the range of 110-140° C. When the heating temperature is below the temperature of crystal dispersion, the softening of the resin is insufficient and stretching readily causes film breaking, and stretching with a high rate is impossible. In the case that, on the other hand, the temperature is far above the melting point of the crystals, stretching is impossible by excessive melting of the resin.

Moreover, the stretching rate depends on the thickness of the original roll, but is at least 2 times and preferably 5 times in one direction, and 10 times or more, and preferably 25 times or more as surface area rate. A surface area rate that is less than 10 times is not preferred because then a thin film with a high strength is not obtained. Moreover, by the execution of a heating treatment after the stretching, heat stability and strength can be improved.

The thus obtained polyolefin porous thin film has a thickness of 50  $\mu\text{m}$  or less, a porosity of 40% or more, a breaking strength of 200  $\text{kg}/\text{cm}^2$  or more, and a through-pore diameter that has been determined by the method of particle permeation of 0.001-1  $\mu\text{m}$ , and by impregnation, painting or spraying with Nafion® in the state of a solution, the pores of the polyolefin film can be filled.

As the method of impregnation with Nafion® solution, the porous film is immersed in the solution, air in the porous film is substituted by Nafion® solution by ultrasonic cavitation or degassing by pressure reduction, and excessive solution is removed, and thereafter solvent is removed by ventilation drying or heating. By placing the porous film on a glass filter or filter paper, Nafion® solution can be painted or sprayed, and degassing by pressure reduction is possible from the rear side.



The electrolyte thin film that has been disclosed in this invention, has a thickness of 0.1-50  $\mu\text{m}$ , and preferably of 2-25  $\mu\text{m}$ , a porosity of 40-90%, and preferably of 60-90%, an average through-pore diameter of 0.001-1  $\mu\text{m}$ , and preferably of 0.005-0.1  $\mu\text{m}$ , a breaking strength of 200  $\text{kg}/\text{cm}^2$ , and preferably of 300  $\text{kg}/\text{cm}^2$ , and consists of a porous thin film that consists of a polyolefin with a weight average molecular weight of  $5 \times 10^5$  or more, whereof the pores are filled with an ion exchange resin, and it has the characteristics that the effective resistance at room temperature is 5 to  $10^{-3}$   $\text{Ohm} \cdot \text{cm}^2$ , and preferably 1 to  $10^{-3}$   $\text{Ohm} \cdot \text{cm}^2$ , and that it is actually a solid and is flexible.

As applications of the electrolyte thin film of this invention, concentration and desalting of sea water by the method of electrodialysis wherein a cation conductive thin film and an anion conductive thin film have been combined, electrolysis of table salt and electrolysis of water with the ion exchange method, fuel cells, primary batteries, secondary batteries, electrochromic devices (ECD) sensed(?) nano(?) dialysis, and hydrogen concentration etc. can be mentioned. Because the electric energy that is consumed in these processes and the electrogeneration energy have a strong correlation with the ohmic loss by electric resistance of the electrolyte, electrolyte films with a low resistance are demanded. The resistance of the film is presented with the following formula.

$$R = K \cdot d / A$$

Herein,  $d$  is the thickness of the film ( $\text{cm}$ ),  $A$  is the surface area of the cross section ( $\text{cm}^2$ ), and  $K$  is a proportional constant and when the length of one side is the unit of length, it shows in general the electric resistance of a cube of 1  $\text{cm}$ , and is called the relative resistance ( $\text{Ohm} \cdot \text{cm}^2$ ). As actual values of the properties, it is shown with the actual resistance  $R'$  ( $\text{Ohm} \cdot \text{cm}^2$ ) that is the value of resistance per unit of surface area of the film.

$$R' = A \cdot R = K \cdot d$$

As is shown by the above mentioned formula, the actual resistance of a conductive thin film is determined by the relative resistance and the film thickness, but it is influenced by temperature and matter that is co-present. From a practical viewpoint, it preferably is 5  $\text{Ohm} \cdot \text{cm}^2$  or less and more preferably 1  $\text{Ohm} \cdot \text{cm}^2$  or less at room temperature.

Moreover, the thin film electrolyte of this invention uses a thin film that has been obtained by biaxial stretching an original roll sheet of polyolefin 10 times or more, and preferably 25 times or more in surface area rate, as the matrix, and because dimensional stability and homogeneity of the thin film are excellent, it is possible to construct a cell with excellent electric

properties in the direction of the surface area of the film, and large surface area rates and spiral modules and flat type of lamination are easy.

[Examples of execution]

Below, this invention is described by examples of execution. Moreover, for the evaluation of the film, the following methods were used.

- (1) Film thickness: determination by scanning electron microscope of cross section of the film.
- (2) Breaking strength: based on ASTM D882.
- (3) Average through-pore diameter: method of particle permeation.
- (4) Pore diameter: mercury porosimeter
- (5) Film resistance: determination at 25° C in a 0,5 N KCl solution with the use of the direct current 4 terminals method.

Examples of execution 1-5.

To 100 wt parts of a mixed solution of liquid paraffin (64 cst/40° C) that contained 4.0 wt% polyethylene with a weight average molecular weight (Mw) of  $2 \times 10^6$ , 0.125 wt parts 2,6-di-t-butyl-p-cresol and 0.25 wt parts tetrakis[methylene-3-(3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionate]methane were added and mixed as antioxidants. This mixture was brought in an autoclave with a stirrer, heated to 200° C, and stirred 90 minutes to a homogeneous solution.

This solution was brought in a heated mould, and by rapid cooling to 15° C, a gel-form sheet was obtained. After 60 minutes immersion of this gel-form sheet in methylenechloride, methylenechloride was evaporated and it was dried in a state of being pasted on a flat plate, and 5 kinds of original roll sheets with different contents of liquid paraffin were obtained. The obtained original roll sheets were submitted to simultaneous biaxial stretching at a temperature of 115-130° C, and by washing, the obtained stretched films with methylenechloride, the residual liquid paraffin was extracted and removed, and thereafter, they were dried, and porous thin films were obtained. These films were immersed in a solution of commercial Nafion® (Aldrich Chemicals, 5 wt% aqueous solution of alcohol), and with the use of an ultrasonic cleaning tool, they were treated 20 minutes, and thereafter the excess solution liquid was removed, degassing under reduced pressure was carried out, and the solvent was removed by evaporation. The values of the properties of the polyethylene porous films and electrolyte thin films are shown in table 1.

Example for comparison.

Nafion® 117 with an equivalent weight of 1100, was treated 20 minutes with an ultrasonic washing tool in a solvent of equal quantities of water and

ethanol, and thereafter the actual resistance was determined. The results thereof are also shown in table 1.

Table 1.

	porosity of porous film (%)	average through-pore diameter of porous film ( $\mu\text{m}$ )	breaking strength of porous film ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	film thickness of porous film ( $\mu\text{m}$ )	actual resistance of electro- lyte thin film ( $\text{mOhm}\cdot\text{cm}^2$ )
5					
10	example of execution				
	1 68.0	0.010	1060	0.7	19
	2 40.4	0.085	501	4.0	140
	3 80.5	0.025	2830	12	130
	4 63.0	0.030	1390	22	350
15	5 75.0	0.020	1700	38	790
	example for comparison				1600

[Results of the invention]

By the fact that, according to this invention, the reticular structure of a porous thin film of polyolefin with an ultrahigh molecular weight enveloped an ion exchange resin, a flexible electrolyte thin film with a film thickness of 1-50  $\mu\text{m}$ , a homogeneous thickness, and an excellent dynamic strength, without fluid leakage, is offered, and it is possible to set the actual resistance by formation of a thin film at 1  $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$  or less or even at  $10^{-2}$   $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$ . Moreover, it also has the result that the quantity of use of expensive ion conductive macromolecules such as Nafion ® could be greatly reduced. Moreover, in thin film formation and dimensional stability of the thin film, not only simply ohmic loss of the electrolyte film was reduced, but it also had the effect that the increase of contact resistance with an electrode, that accompanies expansion and contraction, is suppressed, and that the crossing over of gases between cathode chamber and anode chamber by pinhole formation is suppressed.

The applicant, Toa Nenryo Kogyo Co., Ltd.

The agent, patent attorney Akira AOKI

patent attorney K. NISHI...

patent attorney Kei ISHIDA

patent attorney Tetsuji KOGA

patent attorney A. YAMAGUCHI

patent attorney M. NISHIYAMA

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭64-22932

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)1月25日

C 08 J 5/22  
B 01 D 13/02  
13/04

1 0 1

8720-4F  
A-6953-4D  
F-7824-4D  
A-7824-4D  
6686-4K  
E-7623-5H  
7623-5H

3 0 1

C 25 B 13/08  
H 01 M 8/02  
8/10

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑯ 発明の名称 電解質薄膜

⑰ 特 願 昭62-179168

⑱ 出 願 昭62(1987)7月20日

⑲ 発 明 者 伊 藤 卓 爾 埼玉県狭山市水野349-2  
 ⑲ 発 明 者 佐 伯 和 男 埼玉県比企郡川島町八幡3-4-8  
 ⑲ 発 明 者 河 野 公 一 埼玉県朝霞市三原3丁目29番10-404  
 ⑲ 出 願 人 東亜燃料工業株式会社 東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号  
 ⑲ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外5名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

電解質薄膜

## 2. 特許請求の範囲

1. 重量平均分子量 $5 \times 10^5$ 以上のポリオレフィンからなる多孔性薄膜の空孔中にイオン交換樹脂を充填して成る電解質薄膜。

2. 薄膜の膜厚が $0.1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲内である特許請求の範囲第1項記載の電解質薄膜。

## 3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は電解質薄膜に係る。電解質薄膜は燃料電池、水電解、食塩電解、一次電池、二次電池、促進輸送用分離膜、エレクトロクロミックデバイス(ECD)、センサーなど低膜抵抗で、且つすぐれた機械的強度の要求される分野に広く利用できる。

〔従来の技術〕

固体高分子電解質(SPE)としてはスルホン酸

基をもつパーフルオロカーボン系の膜(商品名 Nafion<sup>®</sup>)に代表されるイオン交換膜やポリエチレンオキサ이드(PEO)とアルカリ金属塩との複合体に代表されるイオン導電性材料などがある。パーフルオロスルホン酸やパーフルオロカルボン酸などのイオン交換膜は化学的、熱的性質にすぐれ、正極や負極と一体化したコンパクトなセルを構成できるので食塩電解に利用され、さらに燃料電池や水電解等への応用も検討されている。

Nafion<sup>®</sup>は宇宙開発用の水素・酸素燃料電池に用いられたが、その後、食塩電解用に改良され、さらに高性能のフッ素系イオン交換膜の出現により、クロル、アルカリ食塩電解プロセスの多くはイオン交換膜法に転換されている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

固体高分子電解質(SPE)を用いる系では電気エネルギー効率が膜の電気抵抗によるオーム損のために低下するという問題がある。パーフルオロスルホン酸膜やカルボン酸膜の実効抵抗は1

$\Omega \cdot \text{cm}^2 \sim 100 \Omega \cdot \text{cm}^2$  またはそれ以上である。電極間の電気抵抗を下げるには薄膜化が一つの解決策であるが、主として力学的強度の制約から限界があり、膜厚はNafion<sup>®</sup>で0.11mm $\sim$ 0.25mmであり、100 $\mu\text{m}$ 以下で実用的な強度を有するSPEは未知である。

また、Nafion<sup>®</sup>に代表されるフッ素系イオン交換膜は高価である。

#### 〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは、上記問題点を解決すべく、イオン導電性と力学的強度を両立させ、実用性の観点からコスト低減に効果的な固体高分子電解質膜の開発について種々検討した結果、重量平均分子量 $5 \times 10^5$ 以上のポリオレフィンから多孔性薄膜を調製し、その穴部分にイオン交換樹脂を密充填することにより、その目的を達成することができるとを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、重量平均分子量 $5 \times 10^5$ 以上のポリオレフィンからなる多孔性薄膜の空孔

中にイオン交換樹脂を充填して成る電解質薄膜にある。

本発明において用いるポリオレフィンとは、オレフィンの単独重合体または共重合体の、結晶性の線状ポリオレフィンで、その重量平均分子量が $5 \times 10^5$ 以上、好ましくは $1 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7$ のものである。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリブテン-1、ポリ4-メチルペンテン-1などがあげられる。これらのうちでは重量平均分子量が $1 \times 10^6$ 以上のポリエチレンまたはポリプロピレンが好ましい。ポリオレフィンの重量平均分子量は、得られる透過膜の機械的強度に影響する。超高分子量ポリオレフィンは、超延伸により極薄で高強度の製膜を可能とし、実効抵抗の低い高イオン導電性薄膜の支持体となる。重量平均分子量が $5 \times 10^5$ 未満のポリオレフィンでは、超延伸による極薄高強度の膜が得られない。一方、重量平均分子量が $10^7$ 以上では延伸加工による薄膜化が難しく、実用的でない。

本発明における多孔性薄膜の厚さは、 $0.1 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $2 \mu\text{m} \sim 25 \mu\text{m}$ である。厚さが $0.1 \mu\text{m}$ 未満では支持膜としての機械的強度が小さく実用に供することが難しい。一方、 $50 \mu\text{m}$ を超える場合は実効抵抗を低く抑えるという観点から好ましくない。また、多孔性薄膜の空孔率は、40% $\sim$ 90%が好ましく、より好ましくは60% $\sim$ 90%の範囲である。空孔率が40%未満では電解質としてのイオン導電性が不十分となり、一方90%を超えると支持膜としての機械的強度が小さくなり実用に供することが難しい。さらに、その破断強度は $200 \text{kg}/\text{cm}^2$ 以上、好ましくは $300 \text{kg}/\text{cm}^2$ 以上を有することにより支持膜としての実用化を可能とする。

上記のような多孔性薄膜は次のような方法で製造できる。超高分子量ポリオレフィンを流動パラフィンのような溶媒中に1重量% $\sim$ 15重量%を加熱溶解して均一な溶液とする。この溶液からシートを形成し、急冷してゲル状シートとする。このゲル状シート中に含まれる溶媒量を、塩化メチ

レンのような揮発性溶剤で処理して10重量% $\sim$ 90重量%とする。このゲル状シートをポリオレフィンの融点以下の温度で加熱し、面倍率で10倍以上に延伸する。この延伸膜中に含まれる溶媒を、塩化メチレンのような揮発性溶剤で抽出除去した後に乾燥する。

本発明で用いるイオン交換樹脂としては炭化水素系およびフッ素系の陽イオンおよび陰イオン交換能を有する樹脂を用いることができる。炭化水素系イオン交換樹脂はフェノールスルホン酸やフェノールおよびホルマリンの縮合物、ポリスチレンまたはスチレン-ジビニルベンゼン、スチレン-ブタジエン、スチレン-ジビニルベンゼン-ポリ塩化ビニルをスルホン化することにより陽イオン交換能を賦与するか、クロロメチル化後4級アミン化反応により陰イオン交換能を賦与したものをを用いることができる。フッ素系交換樹脂としてはテトラフルオロエチレンとパーフルオロ-スルフォニル-エトキシビニルエーテルの共重合物を加水分解したもの、テトラフルオロエチレン

とカルボキシル基を側鎖にもつパーフルオロビニルエーテルの共重合物を用いることができる。海水の濃縮や脱塩のためイオン交換膜電気透析法において本発明の電解質薄膜を用いるためにはイオン交換基としてスルホン酸基あるいは第四級アンモニウム基をもつスチレン・ジビニルベンゼン共重合体が好適である。燃料電池や水電解などカソード雰囲気での耐酸化安定性が要求される用途にはスルホン酸、カルボン酸、そして／またはリン酸基をもった弗素樹脂系のイオン交換樹脂が好ましい。フッ素系イオン交換樹脂はハロゲンによる酸化作用や強酸やアルカリに対する耐性にすぐれるため、本発明の電解質薄膜を構成する上で特に好適である。スルホン酸基をもったカチオン交換樹脂としては米国DuPont社製の商品名「Nafion®」も好適である。これはポリテトラフルオロエチレンとパーフルオロ・スルフォニル・エトキシビニルエーテルの共重合物を加水分解し、スルフォニル基を、スルホン酸基に転換し、イオン交換能が賦与されたものである。本発明の超

高分子量のポリオレフィンからなる多孔性薄膜の空孔中に含浸、塗布、またはスプレー法により充填するためにはイオン導電性材料が溶液状であることが好ましい。溶液状Nafion®は例えば、固体状Nafion®をプロピルアルコール・水等の当量溶液中で密閉系で250℃の温度で処理することにより得られる。さらに、スルホン酸基1当量あたりのポリマー重量が1.100グラムのNafion®をアルコール溶液に溶解させた市販品を用いることもできる。

本発明の電解質薄膜の製造法としては、① 溶媒に溶解させたイオン交換樹脂または溶媒中にゾル状またはゲル状に微分散させたイオン交換樹脂をポリオレフィン多孔性薄膜に含浸させるか、塗布またはスプレーした後溶剤を除去する、② ポリオレフィン多孔性薄膜の製造工程でイオン交換樹脂の溶液または、そのゾルまたはゲル状の分散溶液をポリオレフィンゲル状シートに充填させた後製膜する、③ イオン交換樹脂の単量体や可溶性プレカーサーをポリオレフィン多孔性薄膜に含

浸させるか、塗布またはスプレーした後、重合反応またはスルホン化処理や加水分解等の処理によりイオン交換能を賦与する、等の方法を用いることができる。

含浸、塗布またはスプレー法は本発明のポリオレフィン多孔体が0.001 $\mu$ m $\sim$ 1 $\mu$ mの平均貫通孔径をもち、接触角が90°以下の溶液に対して毛管凝縮作用により孔中にとけ込む性質を応用するものである。従って、ポリオレフィンに対する溶液の接触角が90°以下の系に対してはポリオレフィンの表面改質の処理なしに広く適用できる。ちなみに、有機溶媒のポリオレフィンに対する接触角の例として、ベンゼン5°以下、ヨウ化メチレン52°、ホルムアミド77°、グリセリン79°である。さらに、ポリオレフィン多孔膜をアルコールやアクリル酸にて浸漬処理、またはプラズマ処理したり、親水性有機炭化水素の単量体をグラフト重合(特開昭61-106840号公報)させることにより、使用する溶媒に対するぬれ特性を改善することができる。本発明の電解質薄膜の製法

のうちでは、特に含浸、塗布またはスプレー法が簡便で、かつ均質な薄膜を形成する上から、好ましい。例えば、イオン交換樹脂としてNafion®を用いる場合には以下の方法に拠ることができる。

重量平均分子量 $5 \times 10^5$ 以上のポリオレフィンを、溶媒中で加熱溶解して均一な溶液に調製する。このときの溶媒としては、該ポリオレフィンを十分に溶解できるもので、例えば飽和脂肪族炭化水素、環式炭化水素、芳香族炭化水素またはこれらの混合物などがあげられる。好適な例としては、パラフィン油、デカン、ウンデカン、ドデカン、テトラリンなどの脂肪族または環式の炭化水素あるいは沸点がこれらに対応する鉱油留分などがあげられる。加熱溶解は、該ポリオレフィンが溶液中でゲル化する温度よりも高く溶媒中に完全に溶解する温度で行われる。温度はポリオレフィンの種類および使用される溶媒により異なるが、一般には140℃ $\sim$ 250℃の範囲である。また、溶液中に存在するポリオレフィンの濃度は1重量% $\sim$ 15重量%、好ましくは2重量% $\sim$ 8重量%であ

る。

このポリオレフィン溶液を適宜選択されるダイスからシート状に押し出し、あるいは支持体上に流延し、水浴、空気浴、溶剤などでゲル化温度以下、好ましくは15℃～25℃の温度に少くとも50℃/分の速度で冷却してゲル状シートを成形する。ゲル状シートの厚さは通常0.1mm～10mm程度に成形する。このゲル状シートは、ポリオレフィン溶解時の溶媒で潤滑されたもので脱溶媒処理することが好ましい。

ゲル状シート中の溶媒を除去する方法としては、ゲル状シートの加熱による溶媒の蒸発除去、圧縮による除去、揮発性の溶剤による溶媒の抽出除去、凍結乾燥によりゲル状シートの網状組織を保ったままの溶媒の除去などがあげられるが、ゲル状シートの構造を著しく変化させることなく溶媒を除去するためには、揮発性溶剤による抽出除去が好ましい。この揮発性溶剤としては、例えばペンタン、ヘキサン、ヘプタン、トルエンなどの炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素などの塩素化炭

化水素、三塩化三フッ化エタンなどのフッ化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類、その他メタノール、エタノールなどのアルコール類などがあげられる。延伸はゲル状シートの原反を加熱し、通常のテンター法、ロール法、圧延法もしくはこれらの方法の組合せによって所定の倍率で2軸延伸する。2軸延伸は、同時または逐次のどちらであってもよい。

加熱温度は、原反のポリオレフィン結晶分散温度から結晶融点+20℃までの範囲が好ましい。具体的にはポリエチレンで90℃～180℃の範囲で、さらには110℃～140℃の範囲が好ましい。加熱温度が結晶分散温度未満では、樹脂の軟化が不十分で延伸において破膜し易く高倍率の延伸ができない。一方結晶融点を大きく越える場合には、樹脂の過度の溶融により延伸ができない。

また、延伸倍率は、原反の厚さによって異なるが、1軸方向で少くとも2倍以上、好ましくは5倍以上、面倍率で10倍以上、好ましくは25倍以上である。面倍率が10倍未満では高強度の薄

膜が得られないために好ましくない。なお、延伸後に熱処理を施すことにより熱安定性および強度などを改善することができる。

このようにして得られたポリオレフィン多孔性薄膜は厚さが50μm以下、空孔率が40%以上、破断強度が200kg/cm<sup>2</sup>以上でかつ粒子透過法で測定した貫通孔径が0.001μm～1μmであり、Nafion<sup>®</sup>は溶液状で含浸、塗布またはスプレーすることによりポリオレフィン膜の孔中へ充填することができる。Nafion<sup>®</sup>溶液を含浸する方法としては溶液中に多孔膜を浸漬し超音波キャビテーションや減圧脱気により多孔膜中の空気とNafion<sup>®</sup>溶液を置換し、過剰の溶液を取り除いた後、溶媒を風乾、または加熱除去する。多孔膜をガラスフィルターや濾紙上に置いてNafion<sup>®</sup>溶液を塗布、またはスプレーし、裏面から減圧脱気することもできる。

本発明において開示される電解質薄膜は厚さ0.1μm～50μm、より好ましくは2μm～25μm、空孔率が40%～90%、より好ましくは60%～90%、平均貫通孔径が0.001μm～1μm、より

好ましくは0.005μm～0.1μm、破断強度が200kg/cm<sup>2</sup>以上、より好ましくは300kg/cm<sup>2</sup>である重量平均分子量5×10<sup>5</sup>以上のポリオレフィンからなる多孔性薄膜の空孔中にイオン交換樹脂を充填して成り、室温での実効抵抗が5～10<sup>-3</sup>Ω・cm<sup>2</sup>、より好ましくは1～10<sup>-3</sup>Ω・cm<sup>2</sup>であり、かつ実質的に固体であってフレキシブルであるという特徴をもつ。

本発明の電解質薄膜の用途としてはカチオン導電性薄膜とアニオン導電性薄膜を組み合わせた電気透析法による海水の濃縮および脱塩、イオン交換法の食塩電解、水電解、燃料電池、一次電池、二次電池、エレクトロクロミックデバイス(ECD)センサー、ドナソ析、および水素の濃縮等があげられる。これらのプロセスにおいて消費される電気エネルギーや発電エネルギーは電解質の電気抵抗によるオーム損に関係するところが大きいので、低抵抗の電解質膜が要求される。膜の抵抗は次式により表わされる。

$$R = K \cdot d / A$$

ここに、 $d$ は膜の厚さ(cm)、 $A$ は断面積( $\text{cm}^2$ )  
 $K$ は比例定数で、一辺の長さが単位長、一般に1  
 $\text{cm}$ なる立方体の電気抵抗を示し、比抵抗( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )  
とよばれる。実用的な特性値としては膜の単位面  
積についての抵抗値である実効抵抗 $R'$  ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )  
で示す。

$$R' = A \cdot R = K \cdot d$$

導電性薄膜の実効抵抗は上式に示されるように比  
抵抗と膜厚により決定されるが、温度や共存物に  
よっても影響をうける。実用的な観点から室温で  
 $5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下、より好ましくは $1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以下で  
あることが望ましい。

さらに、本発明の薄膜電解質はポリオレフィン  
原反シートを面倍率10倍以上、好ましくは25  
倍以上に二軸延伸して得られた薄膜をマトリッ  
クスとして用いており、膜厚の寸法安定性、均質性  
にすぐれるため、膜の面積方向の電気的特性のす  
ぐれたセルを構成することが可能であり、かつ、  
大面積化やスパイラルモジュールや平板型の積層  
化も容易である。

この溶液を加熱した金型に充填し、15℃迄急  
冷してゲル状シートを得た。このゲル状シートを  
塩化メチレン中に60分間浸漬した後、平滑板に  
はり付けた状態で塩化メチレンを蒸発乾燥し、流  
動パラフィン量が異なる5種類の原反シートを得た。  
得られた原反シートを115℃~130℃の温度で同時  
二軸延伸を行い、得られた延伸膜を塩化メチレン  
で洗浄して残留する流動パラフィンを抽出除去し  
た後、乾燥して多孔性薄膜を得た。これらの膜を  
市販Nafion® 溶液(アルドリッチ試薬、5wt%ア  
ルコール水溶液)中に浸漬し、超音波洗浄器を用  
いて20分間処理した後、過剰の溶液を除去し、  
減圧脱気して溶剤を蒸発除去した。ポリエチレン  
多孔膜および電解質薄膜の特性値を表-1に示し  
た。

#### 比較例

当量重量1100のNafion® 117をエタノール・水  
等当量溶媒中にて超音波洗浄器を用いて20分間  
処理した後、実効抵抗を測定した。その結果を表  
-1に併記した。

#### 〔実施例〕

以下に本発明を実施例により説明する。

なお、膜の評価は次の方法を用いた。

- (1) 膜厚：膜断面を走査型電子顕微鏡により  
測定。
- (2) 破断強度：ASTM D882準拠
- (3) 平均貫通孔径：粒子透過法
- (4) 空孔率：水銀ポロシメーター
- (5) 膜抵抗：直流4端子法を用い、0.5N KCl  
溶液中、25℃にて測定。

#### 実施例1~5

重量平均分子量( $M_w$ )  $2 \times 10^6$  のポリエチレン  
4.0重量%を含む流動パラフィン(84est/40℃)混  
合液 100重量部に2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-  
フェノール 0.125重量部とテトラキス(メチレン  
-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキ  
シフェニル)-プロピオネート)メタン0.25重量  
部を、酸化防止剤として加えて混合した。この混  
合液を攪拌機付のオートクレーブに充填し、200  
℃迄加熱して90分間攪拌し均一な溶液とした。

表 - 1

	多孔膜 空孔率 (%)	多孔膜 平均貫通孔径 ( $\mu\text{m}$ )	多孔膜 破断強度 ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )	多孔膜の 膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	電解質薄膜の 実効抵抗 ( $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )
実施例1	68.0	0.010	1060	0.7	19
2	40.4	0.085	501	4.0	140
3	80.5	0.025	2830	12	130
4	63.0	0.030	1390	22	350
5	75.0	0.020	1700	38	790
比較例					1600

#### 〔発明の効果〕

本発明によれば、超高分子量ポリオレフィンの  
多孔性薄膜の網目構造がイオン交換樹脂を取り込  
み包含することにより、膜厚 $1 \mu\text{m}$ ~ $50 \mu\text{m}$ で均  
質な厚みを有し、かつ力学的強度のすぐれた液洩  
れのない、フレキシブルな電解質薄膜が提供され、  
薄膜化により実効抵抗値を $1 \Omega \cdot \text{cm}^2$  以下、  
 $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}^2$  にもすることが可能である。また、



Nafion® のような高価なイオン伝導性高分子の使用量を大巾に節減することができる効果もある。  
さらに、薄膜化と膜厚の寸法安定性は、単に電解質層のオーム損を低下させるだけでなく、膨張収縮に伴う電極との接触抵抗の増大を抑え、かつ、ピンホール生成によるカソード室とアノード室間のガスのクロスオーバーを抑制する効果がある。

特許出願人

東亜燃料工業株式会社

特許出願代理人

弁理士	青	木	朗
弁理士	西	館	和之
弁理士	石	田	敬
弁理士	古	賀	哲次
弁理士	山	口	昭之
弁理士	西	山	雅也